Beiträge zur Chemie des Silbers.

Anhang:

Über Wismutwasserstoff.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Februar 1913

von

Paula Sachs

aus München.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1913.

Beiträge zur Chemie des Silbers.

Anhang:

Über Wismutwasserstoff.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt im Februar 1913

von

Paula Sachs
aus München.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstraſse Nr. 1.
1913.

Meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0136

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Ludwig Vanino, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Über Silberfluorid 9
Hydrate. Wasserfreies Fluorsilber 11
Versuche zur Darstellung des Fluoräthyl 16
II. Untersuchung über Silbersubfluorid 19
III. Über die Einwirkung von Hexamethylentetramin auf einige Silbersalze 29
IV. Über die Einwirkung von Silbernitrat und kolloiden Metallen auf Erdalkaliphosphore 35
V. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff auf konzentrierte Silbernitratlösung 43
VI. Anhang: Versuche zur Darstellung von Wismutwasserstoff 46

Über Silberfluorid und Silbersubfluorid.

A. Über Silberfluorid.

Historischer und theoretischer Teil.

Gay-Lussac und Thénard waren die ersten, welche Silberfluorid darstellten, indem sie Silberoxyd oder Silberkarbonat mit wäfsriger Flufssäure eindampften. Später beschäftigten sich mit der Darstellung Fremy,[1]) Pfaundler,[2]) Gore[3]) und endlich Moissan.[4])

Über das Aussehen von Silberfluorid finden sich in der Literatur verschiedene Angaben. Nach Berzelius[5]) bildet Fluorsilber aufserordentlich zerfliefsliche Kristalle. Nach Fremy bildet es farblose, grofse Prismen von der Formel $AgF . 2H_2O$. Im wasserfreien Zustand ist es ein gelbes, amorphes Salz, das mit Oxyfluorid verunreinigt ist. Ferner erhält Fremy aus Silberoxyd und Flufssäure im Überschufs kleine, braune, sehr saure Kristalle von der Zusammensetzung $HF . AgF$, die beim Verdunsten im leeren Raum bald jene Prismen $AgF . 2H_2O$, bald kleine, gelbliche, würfelförmige Kristalle mit anderem Wassergehalt bilden. Nach Marignac[6]) bildet Silberfluorid Quadratoktaeder, die sich als Monohydrat erweisen: $AgF . H_2O$. Diese Ver-

1) J. B. 1856, 305.
2) Ber. Wien Akad. (2) 46, 259.
3) J. B. 1870, 375.
4) Bull. soc chim. (3) 5, 456.
5) Pogg. 1. 1824, 35.
6) J. B 2857, 129.

bindung ist auch in der chemischen Kristallographie[7]) aufgeführt und wie bei Marignac beschrieben. Pfaundler, der die genauesten Angaben über die Darstellungsbedingungen liefert, beschreibt eine Verbindung von der Zusammensetzung $AgF . 2H_2O$, die in farblosen, glashellen, harten Prismen kristallisiert und die beim Erhitzen in bleigraues, wasserfreies, geschmolzenes Fluorsilber übergeht. Ferner beschreibt er eine Verbindung von der Zusammensetzung $AgF . Ag_2O . H_2O$, die durch Eindampfen von Silberfluorid in einer Silber- oder Platinschale als gelbe, flimmernde Masse entsteht. Nach Gore bildet Fluorsilber aufserordentlich zerfliefsliche, gelbbraune Stücke, welche in Alkohol kaum löslich sind und aus der wäfsrigen Lösung teils in wasserhaltige Kristalle, teils in amorphen Zustand übergehen. Geschmolzenes Fluorsilber bezeichnet Gore als eine schwarze, hornartige Masse mit oberflächlich kristallinischer Struktur. Moissan erhält aus Karbonat und Flufssäure durch Eindampfen eine hellgelbe Masse von hornartiger Beschaffenheit, die sich schwer zerkleinern läfst. Er stellt es aufserdem noch her aus freiem Fluor und Silber.[8]) Dabei hält er Silberfeilspäne längere Zeit auf Rotglut in einem Fluorstrome. Es erfolgte die Verbindung unter Feuererscheinung. Es entsteht ein dunkelkastanienbraun gefärbtes, geschmolzenes Fluorid von glänzendem Aussehen.

Wie die vorliegenden Angaben zeigen, wird Fluorsilber wohl im wasserhaltigen Zustand als ein farbloses, in schönen Kristallen kristallisierendes Salz bezeichnet, im wasserfreien Zustand jedoch immer als ein Körper von braunem bis gelblich braunem Aussehen beschrieben.

Es wurden nun im folgenden die Darstellungsbedingungen der schon bekannten Hydrate $AgF . H_2O$ und $AgF . 2H_2O$ näher untersucht und ein neues Hydrat $AgF . 4H_2O$ hergestellt. Alle diese Hydrate sind verhältnismäfsig leicht zu gewinnen. Insgesamt zeigen sie aber die Eigenschaft, schon bei geringem Wasserverlust, also an trockener Luft oder im Exsikkator, sich gelb oder braun zu färben, d. h. sich zu zersetzen. Die Verbindungen $AgF . H_2O$, $AgF . 2H_2O$ und $AgF . 4H_2O$ sind also mit Sicherheit gewonnen worden. Es sind auch Verbindungen mit noch höherem Wassergehalt entstanden. Die letzteren sind jedoch bei so niederer Temperatur (etwa -20^0) beständig und geben bei Erhöhung der Temperatur so leicht ihr Wasser unter

7) Groth, Chem. Kristallographie 1906 I. Tl. S. 233.
8) H. Moissan, Das Fluor und seine Verbindungen S. 210.

Zersetzung ab, dafs die Analyse nicht mehr ganz einwandfrei ist. Es scheint, dafs diese Hydrate als komplexe Verbindungen im Sinne Werners aufgefafst werden müssen. Die Annahme einer Komplexbildung in den wasserhaltigen Fluorsilberverbindungen ist um so mehr berechtigt, als z. B. ein Molekül Wasser auch durch ein organisches Ammoniakderivat, das Hexamethylentetramin, ersetzt werden kann, denn eine wäfsrige konzentrierte Fluorsilberlösung reagiert mit einer wäfsrigen konzentrierten Hexamethylentetraminlösung unter Bildung eines ziemlich beständigen, weifsen Salzes von der Formel $C_6H_{12}N_4 . AgF . 3H_2O$. Dieses Salz entspricht also dem $AgF . 4H_2O$, wobei ein Wassermolekül durch eine Base ersetzt ist.

Ein wasserfreies Salz ist dagegen schwierig zu erhalten. Die in der Literatur beschriebenen, braunen bis gelbbraunen, wasserfreien Produkte befinden sich alle in einem gewissen Grad von Zersetzung. Sie wurden auch alle mit einer einzigen Ausnahme (Moissan) aus wasserhaltigen Körpern dargestellt, die, wie oben schon erwähnt, bei Wasserverlust sich zersetzen. Wie der Vergleich mit den analogen Silberhalogenverbindungen ergibt, ist zu erwarten, dafs wasserfreies Fluorsilber farblos ist. Daher wurde im folgenden versucht, geeignete Darstellungsbedingungen für das wasserfreie Salz zu finden. Zu diesem Zwecke wurde von vornherein unter Ausschlufs von Wasser gearbeitet.

Experimentelles:

Die Hydrate des Fluorsilbers.

Zur Darstellung von Fluorsilber wurde die Vorschrift nach Moissan[9]) benutzt. Das Verfahren ist folgendes: Man dampft Silberkarbonat — aus Silbernitrat und Natriumbikarbonat hergestellt — auf dem Sandbade zur Trockne ein, löst den Rückstand in Wasser, filtriert vom Ungelösten ab und verdampft im Vakuum in der Platinschale vor Licht geschützt über Schwefelsäure.

$AgF . 4H_2O$.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man von Silbernitrat ausgeht und dieses nach obigen Angaben mit Natriumbikarbonat in Silber-

9) Bull. de la soc. chim. (3) 5, 436.

karbonat überführt. Nach sorgfältigem Absaugen, Auswaschen und Trocknen (möglichst unter Lichtabschluſs) trägt man letzteres in reine konzentrierte Flufssäure in kleinen Portionen ein, annähernd bis zur Neutralisation.

Ein kleiner Teil des Silberkarbonates wird bei diesem Prozefs schon zersetzt. Die Lösung wird alsdann auf dem Sandbade zur Trockne eingedampft. Es bildet sich hiebei eine braune, feste, ziemlich kompakte Masse von wasserfreiem Fluorsilber. Gibt man zu dieser Masse wenig Wasser, so löst sich unter grofser Wärmeentwicklung das leicht lösliche Fluorsilber zum Teil auf, zum Teil geht es in eine harte Masse über, die infolge von Kristallwasseraufnahme so fest wird, dafs sie nur mehr schwierig zu zerkleinern und selbst mit Wasser nur allmählich in Lösung zu bringen ist. Filtriert man die Lösung ohne Anwendung von Glasgefäfsen ab und läfst sie in eine mit Eis gekühlte Platinschale tropfen, so kristallisiert bereits ein wasserhaltiges Salz in schönen langen, nadelförmigen Kristallen aus. Die Kristallisationsfähigkeit ist sogar so grofs, dafs sich schon an der Spitze des Filters eine Kristallmasse bildet. Die Analyse hat ergeben, dafs diese Kristalle die Zusammensetzung $AgF . 4H_2O$ haben.

Angewandte Subst.:	Gefunden:	Berechnet für $AgF . 4H_2O$:
0,1764 g	54,55 % Ag	54,24 % Ag
0,1147 g	54,56 % Ag	

Zum Zweck der Analyse liefs man die Kristalle in einem mit Eis gekühlten Exsikkator einige Stunden stehen. Der Körper ist etwa bei 0° beständig, bei höherer Temperatur zerfliefst er in seinem Kristallwasser.

Auf diese Weise ist es nun ermöglicht eine einheitliche, wasserhaltige Substanz zu erhalten, ohne, wie die Vorschrift von Moissan angibt, im Exsikkator die Lösung zu verdampfen. Letzteres hat den Nachteil, dafs die Lösung erst im Verlaufe von einigen Tagen zur Kristallisation gebracht werden kann. Aufserdem bildet sich selbst bei Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln — die Darstellung des Fluorsilbers geschah in einer Dunkelkammer bei rotem Licht — an der Oberfläche der Flüssigkeit wahrscheinlich infolge zu raschen Wasserentzuges schwarzbraune Kristallkrusten, nur am Boden der Flüssigkeit einzelne, schön ausgebildete, grofse, glashelle, quadratoktaedrische Kristalle. Die letzterwähnten Kristalle sind aber der

Zusammensetzung nach $AgF . H_2O$, das später noch besprochen werden soll.

$AgF . 2H_2O$.

Dieses Salz hat bereits F r e m y (wie früher erwähnt) dargestellt. Es bildete sich nicht so leicht durch rasches Abdunsten im Exsikkator über Schwefelsäure, weil dabei gleich die wasserärmere Form entsteht. Am besten stellt man es dar aus $AgF . 4H_2O$. Dieses Salz schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur in seinem Kristallwasser. Stellt man dieses geschmolzene Salz in einen Exsikkator und evakuiert, so scheiden sich schon nach einer Stunde ziemlich grofse, sechsseitige Kristalltäfelchen ab. Läfst man die Kristallisation durch beständiges Evakuieren sich schneller vollziehen, so bilden sich dünne, glashelle Kristallaggregate.

Analyse:

Angewandte Subst.:	Gefunden:	Berechnet für $AgF . 2H_2O$:
0,1765 g	65,86 % Ag	66,22 % Ag
0,1319 g	65,83 % Ag	

Der Körper zersetzt sich aufserordentlich leicht beim Trocknen.

$AgF . 1H_2O$.

Dieses Salz bildet sich, wie vorher schon erwähnt, beim Abdunsten einer konzentrierten wäfsrigen Fluorsilberlösung im Exsikkator in Form von quadratoktaedrischen Kristallen, jedoch in sehr geringer Menge. Anders ist der Verlauf, wenn man verdünnte Lösungen in einem nicht evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure stehen läfst. Die Kristallisation dauert zwar einige Tage, die schwarzen Kristallkrusten an der Oberfläche treten aber nicht auf, dagegen scheidet sich eine parallelverwachsene, farblose Kristallmasse aus. Trocknet man diese Kristalle rasch auf Ton und bringt sie in einen mit Schwefelsäure gefüllten Exsikkator, so färben sie sich etwa nach einer Stunde gelb. An der Luft hält es sich länger. Je wasserärmer das Salz ist, desto beständiger scheint es zu sein.

Für die grofsen oktaedrischen Kristalle, die in konzentrierter Lösung entstanden sind, wurden bei der Analyse folgende Werte erzielt

Angewandte Subst.:	AgCl gewogen:	Gefunden:	Ber. für $AgF . H_2O$
0,1321 g	0,1292 AgCl	74,17 % Ag	74,50 % Ag
0,1675 g	0,1659 AgCl	74,14 % Ag	

Die gleichen Kristalle wurden im Trockenschrank auf 150° längere Zeit erhitzt, d. h. direkt der Wassergehalt bestimmt. Dabei nahmen sie unter Beibehaltung der ursprünglichen Kristallform ein glänzendes, bleigraues Aussehen an.

Analyse:

0,2147 g	Gef. 0,0268 g H_2O	Gef. 12,47 % H_2O
	Ber. 12,43 % H_2O	

Die parallelverwachsenen Kristalle ergaben folgende Resultate:

Angewandte Subst.:	Gefunden:	% Ag	Ber.: für $AgFH_2O$:
0,3460 g	0,3431 AgCl	74,63 % Ag	74,50 %
0,1046 g	0,1038 AgCl	74,68 % Ag	

So besteht also offenbar eine Reihe von Hydraten, die sich sicher unter geeigneten Bedingungen noch ergänzen läfst. Arbeitet man nämlich noch bei tieferen Temperaturen - etwa 20° —, so scheidet sich eine fein kristallinische Masse aus, die aber infolge zu grofser Wasserdampftension leicht Wasser verliert und daher schwer einwandfrei zu analysieren ist. Es sprechen also die Beobachtungen dafür, dafs die wasserhaltigen Fluorsilberverbindungen sich in die grofse Zahl der Molekülverbindungen einordnen lassen. Das Fluorsilber ist befähigt, mindestens vier Moleküle Wasser aufzunehmen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dafs die Hydrate bei sehr tiefen Temperaturen die Koordinationszahl sechs erreichen.

Wasserfreies Fluorsilber.

Wie vorher schon erwähnt, sind alle wasserfreien Produkte gelb bis braun gefärbt, was von einem geringeren oder gröfseren Grad von Zersetzung herrührt. Am meisten zersetzt sich das geschmolzene Fluorsilber, das nach Pfaundler mit Wasser nach folgender Gleichung in Reaktion tritt:

$$4AgF + 2H_2O = 4Ag + 4FH + O_2.$$

Somit ist geschmolzenes Fluorsilber stets mit Silber verunreinigt, womit auch die Eigenschaft, dafs es den elektrischen Strom wie ein Metall leitet, gut in Einklang zu bringen ist.

Auch das Kahlbaumsche Handelsprodukt hat ein braunes Aussehen und da es für einige Versuche als Ausgangsmaterial benutzt werden sollte, wurde es vorher einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Analyse des braungefärbten Produktes ergab einen geringeren Wassergehalt als der Formel $AgF \cdot H_2O$ entspricht. Vermutlich verlor die Substanz beim Trocknen unter Zersetzung einen Teil ihres Kristallwassers. Zum Nachweise, in welchem Sinne letztere verläuft, ob Silber oder Silberoxyd gebildet wird, sollte folgender Versuch dienen: Die etwas bräunlich gefärbte Lösung des käuflichen Silberfluorids wurde mit Baryumsulfat, dem Vaninoschen Reagens (s. Merks Reagentien) auf kolloide Stoffe ausgeschüttelt; denn es stand zu erwarten, dafs das Silber oder Silberoxyd in kolloidem oder wenigstens in sehr feinverteiltem Zustand ausgeschieden wird. Dadurch werden bekanntlich kolloid gelöste oder suspendierte Stoffe festgehalten. Vom Baryumsulfat wurde abfiltriert und der Rückstand bis zum Verschwinden der Silberreaktion mit Wasser ausgewaschen. Mit Salpetersäure behandelt, ergab dieser keine Silberreaktion mehr, woraus man schliefsen kann, dafs vom Baryumsulfat nicht Silber zurückgehalten wurde, sondern — soweit es nicht von Anfang an in Lösung ging — Silberoxyd, das dann beim Auswaschen des Niederschlags noch vollständig gelöst wurde. Da Silberoxyd in Wasser ziemlich schwer löslich ist, war auch das Baryumsulfat schwer auszuwaschen. So scheint die Zersetzung des wasserhaltigen Fluorsilbers folgendermafsen zu verlaufen:

$$2AgF \cdot H_2O = 2HF + Ag_2O + H_2O.$$

Diese Zersetzung spricht auch wiederum für eine Komplexbildung bei der Hydratisierung, da bei der Wasserabspaltung zugleich der Rest der Molekülverbindung in Bruchstücke gespalten wird.

Um nun reines, unzersetztes, wasserfreies Fluorsilber zu erhalten, wurden folgende Versuche angestellt:

Fluorsilber ist etwas in Alkohol löslich; diese Lösung, die sich nur in einem Platingefäfs einige Zeit unzersetzt hält, wurde im Vakuum verdunstet. Am Rande der Schale setzten sich zunächst kleine weifse Kriställchen ab, die aber schon nach kurzer Zeit sich gelb färbten. Beim weiteren Eindunsten schied sich ein schwarzer Niederschlag von Silber ab. Auch durch Zugabe von Äther, worin Fluorsilber nicht löslich ist, zur alkoholischen Lösung konnte kein befriedigendes Resultat erreicht werden, da sich zwar zunächst eine

weifse, milchige Trübung zeigte; der Niederschlag färbte sich aber schon nach wenigen Augenblicken schwarz.

Schliefslich wurde versucht, auf einem Umweg zum Ziele zu kommen. Von dem Gedanken ausgehend, dafs trockenes Fluoräthylgas, in alkoholische wasserfreie Silbernitratlösung eingeleitet, wasserfreies Fluorsilber in der gewünschten Form ausfällt, wurden nun zunächst Versuche angestellt, das noch wenig beschriebene Fluoräthyl herzustellen.

Versuche zur Darstellung von Fluoräthyl.

Moissan[10]) beschreibt folgende Methode zur Herstellung von Fluoräthyl:

„Um dieses Gas zu erhalten, gibt man Fluorsilber in eine Messingröhre, läfst mit Hilfe eines Tropftrichters Jodäthyl zutropfen. Das entstehende Gas entweicht durch ein aufwärts steigendes, schlangenförmig gewundenes Bleirohr, das durch eine Kältemischung von -20^0 geleitet wird. Auf diese Weise kann man leicht den gröfsten Teil des Jodäthyldampfes verdichten und wieder zum Fluorsilber zurückbringen. An das Bleirohr setzt man zwei U-Röhren aus Glas, die mit trocknem Fluorsilber gefüllt und auf 40^0 erwärmt sind und so die letzten Spuren von Jodäthyl zurückhalten. Das Gas wird über Quecksilber in sorgfältig getrockneten Glasflaschen aufgefangen. Das Fluorsilber erhitzt sich in Berührung mit Jodäthyl und es verflüchtigt sich ein gasförmiger Körper. Zugleich nimmt das Fluorsilber einen kastanienbraunen Ton an. Unter diesen Bedingungen bildet sich ein Fluorjodid, welches bei 100^0 bei Hinzugabe einer neuen Quantität Jodäthyls weiter ein Gas liefert. Am Schlufs entsteht im Entwicklungsgefäfs Jodsilber."

Die wichtigsten Eigenschaften des Fluoräthyls beschreibt Moissan[11]) folgendermafsen: „Fluoräthyl ist ein farbloses, ätherisch riechendes Gas, welches sich unter gewöhnlichem Druck bei -48^0 verflüssigt. Es greift Glas nicht an und löst sich reichlich in Wasser, Jodäthyl, Bromäthyl, Alkohol und Äther."

Für den folgenden Versuch wurde die Vorschrift von Moissan benutzt. Von den anderen Darstellungsweisen z. B. aus Fluornatrium,

10) C. r. 107, 261.
11) C. r. 107, 992 und 1155.

Jodäthyl und Schwefelsäure wurde wegen der in Glasgefäfsen auftretenden Nebenreaktionen abgesehen.

Statt der Messingröhre wurde ein ziemlich weiter Platintiegel benutzt. Zunächst wurde das obenaufliegende Fluorsilber vom zugetropften Jodäthyl in das voluminöse Jodsilber umgewandelt und so die darunter befindlichen Anteile von Fluorsilber nicht angegriffen. Um dies zu verhindern, mischt man am besten das feste unreine Fluorsilber mit einem indifferenten Stoff z. B. Baumwolle.

Sobald man nun das Jodäthyl auf Fluorsilber einwirken liefs, erwärmte sich das Reaktionsgemisch sehr stark und es entwich ein farbloses Gas. Dieses Gas in eine alkoholische Silbernitratlösung eingeleitet, gab bei den ersten Versuchen einen rein weifsen Niederschlag, der sich in Wasser eingetragen momentan gelb färbte und sich als Jodsilber erwies. Die Versuche ergaben also, dafs der gröfste Teil des entwickelten Gases nicht Fluoräthyl, sondern Jodäthyl war, das mit der alkoholischen Silbernitratlösung unter Bildung von rein weifsem Jodsilber reagierte. Die weifse Farbe des entstandenen Jodsilbers rührt offenbar von der feinen Verteilung des Niederschlags her.

Um nun die Absorption des Jodäthyls zu vervollständigen, wurde das in der U-Röhre befindliche Fluorsilber ebenfalls mit Baumwolle vermischt, um auch hier die Absorptionsoberfläche zu vergröfsern. Zugleich wurde der Apparat wesentlich verkleinert, um die Ausbeute zu erhöhen, und das Gas in absoluten Alkohol geleitet, worin das Fluoräthyl reichlich löslich sein soll. Es fand eine reichliche Gasentwicklung statt. Das Jodäthyl wurde in der U-Röhre fast vollkommen zurückgehalten; denn mit alkoholischer Silbernitratlösung ergab sich nur eine minimale Trübung von Jodsilber. Fluor konnte darin mit den gewöhnlichen Reaktionen nicht nachgewiesen werden. Von der Behandlung der Lösung im Druckrohr mufste abgesehen werden, da zu erwarten war, dafs das Fluorsilber bei hoher Temperatur namentlich in Gegenwart von organischen Substanzen vollkommen sich zersetzt.

Der Versuch scheiterte offenbar daran, dafs das Fluoräthyl schwer darzustellen ist und wenn es gebildet wird, schwierig mit Silbersalzen in Reaktion zu bringen ist. Bekanntlich nimmt auch die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Silbersalze von Jodäthyl zum Chloräthyl ab.

Eigenschaften des Fluorsilbers.

Fluorsilber, in einer Platinschale in Wasser gelöst, zeigt, wie vorauszusehen ist, neutrale Reaktion, dagegen in Glasgefäfsen gelöst, reagiert es infolge teilweiser Umsetzung alkalisch. In den gewöhnlich organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich, meist tritt Reduktion ein. Die Lösung in Alkohol ist auch nur in Platingefäfsen einigermafsen haltbar. Wäfsrige Fluorsilberlösung reagiert mit konzentrierter wäfsriger Hexamethylentetraminlösung unter Bildung eines weifsen, fein kristallinischen Niederschlags von der Zusammensetzung $AgF . C_6H_{12}N_4 . 3H_2O$.

Ergebnis.

Die Untersuchung hat ergeben, dafs Fluorsilber komplexe Hydrate liefert, wobei das Wassermolekül auch durch die Base Hexamethylentetramin ersetzt werden kann. Die Darstellungsbedingungen der schon bekannten Hydrate wurden festgestellt und ein neues Hydrat $AgF . 4H_2O$ gewonnen. Ein rein weifses, wasserfreies Fluorsilber, wie es die Theorie erfordert, konnte nicht erhalten werden.

B. Untersuchung über Silbersubfluorid.

Historischer und theoretischer Teil.

Die Existenz des Silbersubfluorids sowie der übrigen Silbersubhalogenide ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet, erscheint eine erneute Untersuchung dieses Körpers angezeigt, da die Existenz des Silbersubfluorids in der Literatur noch am wenigsten bestritten worden ist.

Die Angaben über die Darstellungsweise stammen von Guntz,[12]) dem Entdecker dieses Körpers. Wöhler[13]) bestätigt die Angaben von Guntz und gibt zugleich einige Erweiterungen.

Die Beobachtungen von Guntz seien hier wiedergegeben. „Es ist schon lange bekannt, dafs, wenn man eine Lösung von Fluorsilber in einer Platin- oder Silberschale kocht, die Wandungen des Gefäfses sich mit einem gelben Überzug bedecken, welcher nach Pfaundler[14]) aus einem wasserhaltigen Oxyfluorid des Silbers, nämlich $Ag_2O . 2AgF . 1H_2O$ bestehen soll. Unterwirft man nach Guntz eine konzentrierte Lösung von Fluorsilber der Elektrolyse unter Anwendung von zwei Silberelektroden, so scheidet sich bei geringer Intensität des Stromes und unter Vermeidung jeder Erwärmung am negativen Pol nur metallisches Silber ab; ist jedoch der Strom sehr intensiv und erhitzt sich die Flüssigkeit, so erhält man statt des Silbers kristallinische, bronzeähnliche Flitterchen, welche rasch und ohne Auswaschen, da sie sich durch Wasser zersetzen, zwischen

12) C. r. 110, 1337 (1890).
13) Zeitschr. f. anorg. Ch. 61, 54.
14) J. B. 1862, 86.

Papier getrocknet 87—88% Ag enthalten, welches Resultat nahe auf Oxyfluorid ($Ag_2O . AgF$) stimmt. Bei näherer Untersuchung findet man, dafs dieselben aus Silbersubfluorid bestehen, dem wie ganz natürlich noch etwas Fluorsilber beigemengt ist. Dasselbe bildet sich jedenfalls dadurch, dafs sich das naszierende Silber unter günstigen Bedingungen mit dem in konzentrierter Lösung befindlichen Fluorid zu einem unlöslichen Subfluorid verbindet. Diese Hypothese wird dadurch bestätigt, dafs man das Subfluorid auch erhalten kann, indem man Silberfluoridlösung mit sehr fein verteiltem Silber erhitzt. Bis 50° bleibt das Silber unverändert, färbt sich aber über dieser Temperatur goldgelb und ist nach kurzer Zeit ganz in Subfluorid umgewandelt, wenn man die Temperatur nicht über 90° hat steigen lassen. Das Silbersubfluorid ist ein kristallinisches, bronzeähnliches Pulver, das sich im Wasser in Silber und Silberfluorid zersetzt. Diese Zersetzung findet unter Wärmeentwicklung statt."

Wöhler hat die Versuche von Guntz nachgeprüft und das gefundene Resultat bestätigt. Er fafst seine Resultate in folgendem zusammen:

1. Das Silberfluorid wurde in mehreren Darstellungen nach Guntz als Produkt der konstanten chemischen Zusammensetzung Ag_2F erhalten und damit als wirkliche chemische Verbindung charakterisiert.

2. Es wurde die Notwendigkeit eines nur geringen Überschusses von Silbersubfluorid bei der Herstellung dargetan, sowie die einer sorgfältigen Reinigung des Guntzschen Produktes (nämlich Abpressen unter Druck), und dabei der Ausschlufs von Luftfeuchtigkeit als wesentlich betont.

3. Das Silberfluorid zersetzt sich bei 90°, wie bei einem Umwandlungspunkte, in Silberfluorid und Silber. Einige Eigenschaften wurden neu bestimmt (Löslichkeit in Pyridin unter Zersetzung, Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit, geringe Lichtempfindlichkeit).

4. Die Bildung von Silberfluorid erfolgt nicht, wie Guntz irrtümlich berechnet, endotherm, sondern schwach exotherm.

Ferner hat Wöhler in allerjüngster Zeit[15]) eine Arbeit veröffentlicht, die den gleichen Gegenstand zum Inhalt hat, worin er im wesentlichen seine frühere Arbeit bestätigt. Die Abänderungen beziehen sich auf die Reinigung des Produktes; letztere geschieht durch Alkohol, wodurch der Überschufs an Fluorsilber weggewaschen

15) Zeitschr. f. anorg. Chem. 78 (1912) 239.

wird. Während bisher immer nur Silberbestimmungen ausgeführt wurden, ermittelt er hier auch den Fluorgehalt.

Beide Forscher erklären das Produkt als einheitlichen Körper von der Zusammensetzung Ag_2F.

Worauf sie sich stützen, ist lediglich die Analyse. Dieselbe liefert auch, namentlich die Silberbestimmung betreffend, mit der Theorie überraschend übereinstimmende Resultate, die fast zur Annahme einer einheitlichen Verbindung zwingen.

	Analyse von Guntz:		Theorie:
Ag	91,78%	91,73%	91,86%
F	7,80%	7,52%	8,14%

Er bestimmt auch durch Zersetzung mit Wasser, wobei der Zerfall in Ag — AgF eintritt, den löslichen und den unlöslichen Anteil und findet das Verhältnis

1 : 1,04.

Analyse von Wöhler (Ztschrft. f. anorg. Chem. 61, 54):

Silbergehalt 91,72% gef.; 91,86% Theorie.

Verhältnis vom Löslichen zum Unlöslichen

45,92% 46,03%

(Ztschrft. f. anorg. Chem. 1912, 239):

Silbergehalt 91,76; 91,74; 91,67; 91,88% gef.; ber. 91,89%.

Fluorgehalt 7,7; 7,6; 7,8; 7,8% gef.; ber. 8,11%.

Ber. in H_2O unl. Ag	45,95 %	in H_2O lösl. Ag	45,95 %
Gefunden: I.	46,5; 46,7		45,1
II.	46,7; 46,8		45,00; 44,88
III.	46,59		
IV.	46,33		45,72

Die Analysen von Wöhler sind wesentlich besser gegenüber denen von Guntz, da er grofse Sorgfalt auf die Reinigung zunächst durch Abpressen unter Druck und später durch Fortschaffen des Überschusses an Fluorsilber durch Alkohol durchführt.

Die Darstellung des gelben Körpers gelingt mit Ausnahme der elektrolytischen ohne Schwierigkeit. Da es sich vor allem darum handelt, festzustellen, ob die entstehende messinggelbe Substanz eine Verbindung ist oder nicht, so sollen im folgenden die bei der Bildung, bei der Feststellung der Eigenschaften und bei der Analyse auftretenden Erscheinungen näher beschrieben und diskutiert werden, um so die Frage auf experimentellem Wege entscheiden zu können.

Experimenteller Teil.

1. Elektrolytische Versuche.

Zunächst wurde versucht, nach den Angaben von Guntz auf elektrolytischem Wege Silbersubfluorid darzustellen. Arbeitet man mit verdünnter Fluorsilberlösung und elektrolysiert diese bei sechs Volt und zwei Ampère, ferner bei 24 Volt und fünf Ampère, so erhitzt sich die Flüssigkeit und an der Kathode scheiden sich schöne Silberkristalle ab. Der Versuch in konzentrierter Lösung wurde ausgeführt unter Anwendung von sechs Volt und fünf Ampère und ergab das gleiche Resultat wie oben. Dabei trat bei dem letzten Versuch eine Erhitzung der Flüssigkeit nicht ein, da bei dem geringen Widerstand, den eine konzentrierte Lösung darbietet, keine Joulesche Wärme auftreten kann.

Betrachtet man diese Darstellungsweisen vom theoretischen Standpunkte, so ist folgendes zu sagen. Dafs eine elektrolytische Darstellungsweise bei Anwendung gerade eines starken Stromes gelingen soll, ist sehr unwahrscheinlich, aus der einfachen Überlegung, dafs ein so starker Strom voraussichtlich eine so gelinde Reduktion wie die Überführung von Silberfluorid in Fluorid nicht bewerkstelligen kann. Diese Überlegung scheint auch richtig zu sein, da in obigen Versuchen sich nur Silber in Kristallen abgeschieden hat.

2. Darstellung aus Silber und Fluorsilber.

Fein verteiltes Silber wird auf dem Wasserbad zwischen 50—90° mit konzentrierter, etwas überschüssiger Fluorsilberlösung in einer Platinschale erwärmt. Zwecks Darstellung des fein verteilten Silbers wird wässerige Silbernitratlösung mit Formaldehyd und Natronlauge ausgefällt und das Silber nach öfterem Abdekantieren bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgekocht. Zur Herstellung der Fluorsilberlösung verwendet man das oben beschriebene Hydrat $AgF.2H_2O$, also reines, nicht mit Silberoxyd verunreinigtes Fluorsilber. Bei ca. 50° erscheinen an der Oberfläche und an den Wandungen meist in der Umgebung der Silberkörnchen messinggelb glänzende Blättchen. An der Unterseite sind sie, soweit sie mit der Flüssigkeit in Berührung kommen, grau, was auch Pfaundler von seinen gelben Kristallen beschreibt (von der Zusammensetzung $Ag_2O.2AgF.H_2O$). Dampft man bis fast zur

Trockne ein, löst wieder auf und wiederholt die Operation, so erreicht man schliefslich, dafs der Körper ein ganz einheitliches Aussehen erlangt.

Nun kann man aber beobachten, dafs bei der Bildung fortwährend Fluorwasserstoff entweicht, was sich leicht durch Rotfärbung von Lackmuspapier und Gelbfärbung von Fernambukpapier feststellen läfst, und zwar beginnt die Entwicklung von sauren Dämpfen ca. bei 50°, also der Temperatur, die Guntz und Wöhler als Temperaturpunkt des Beginnes der Bildung von Subfluorid beschreiben. Wenn nun aber Flufssäuredämpfe entweichen, so mufs hier notwendigerweise eine Zersetzung stattfinden, etwa nach folgender Gleichung:

$$2AgF + H_2O = Ag_2O + 2HF.$$

Es findet also hier ein Vorgang statt, der bei der leichten Zersetzlichkeit des Fluorsilbers, wie oben beschrieben wurde, durchaus nichts Auffälliges an sich hat. Die Feststellung der Zersetzungstemperatur wird in der Weise ausgeführt, dafs in einen Platinfingertiegel, in dem sich das Reaktionsgemisch befindet, ein mit Wachs überkleidetes Thermometer möglichst tief eingehängt wird. Letzteres ist mit dem Reagenzpapier umwickelt.

Überlegt man sich theoretisch die Bildung des messinggelben Körpers nach obiger Darstellung, so kommt man zu dem Schlufs, dafs es von vornherein unwahrscheinlich ist, dafs das bekanntlich so beständige metallische Silber von einer neutralen Fluorsilberlösung bei so niederer Temperatur angegriffen werden kann, unter Bildung von festem Subfluorid. Ein solcher Fall hat kaum ein Analogon in der Literatur. CuCl z. B. bildet sich aus Cu und $CuCl_2$ nur in Gegenwart von Salzsäure. Das von Wöhler dargestellte Calciumsubfluorid, Calciumsubchlorid und -subjodid erfordert zur Bildung eine hohe Temperatur, von ca. 700—1800°, obwohl doch das Calcium gegenüber Silber ein sehr reaktionsfähiger Körper ist. Da oben konstatiert wurde, dafs bei der Bildung Flufssäure frei wird, so könnte diese event. eine Einwirkung auf Silber ausüben; doch nach Gay-Lussac und Thénard wirkt Flufssäure auf Silber überhaupt nicht ein. Da das Silber vermutlich nicht angegriffen werden kann, mufs eine Veränderung in dem zugesetzten Fluorsilber vor sich gehen und zwar in der oben angeführten Weise. Daher ist es auch erklärlich,

dafs Pfaundler dieselben messinggelben Kristalle erhält durch blofses Eindampfen von Silberfluorid in einer Silber- oder Platinschale.

Die oben angeführte Umwandlung des Fluorsilbers in Silberoxyd ist eine Annahme, die sich lediglich auf das Freiwerden von Flufssäuredämpfen stützt. Es sollen daher die verschiedenen Möglichkeiten der Veränderung erwogen und die dabei auftretende messinggelbe Farbenerscheinung zu erklären versucht werden.

Es besteht z. B. die Möglichkeit, dafs sich vielleicht zufolge eines elektrolytischen Prozesses zwischen Platin und Silber — die Darstellung geschieht immer in einem Platingefäfs — aus dem Silberfluorid Silber ausscheidet. Bekanntlich kann ja nach Blake[16]) das Silber in seinen verschiedenen Modifikationen verschiedene Farben zeigen. So existiert eine zuerst von Carey Lea[17]) dargestellte goldgelbe Modifikation. Doch der Umstand, dafs das Silbersubfluorid die Farbe sofort ändert, wenn man Wasser zusetzt, macht es unwahrscheinlich, dafs eine derartige Silberausscheidung vorliegt, da ja das goldgelbe Carey Leasche Silber in Wasser unter Beibehaltung der Farbe unlöslich ist. Doch ein anderer Versuch gibt in dieser Hinsicht einige Anhaltspunkte. Gibt man zu konzentrierter Fluorsilberlösung nicht fein verteiltes Silber, sondern ein anderes Metall, das in der Spannungsreihe negativer ist als das Silber, z. B. Kupfer, Zinn oder Kadmium — am besten durch Ausscheiden aus der betreffenden Salzlösung durch Zink gewonnen —, so tritt die gleiche Erscheinung wie beim Silber auf; es erscheinen ebenfalls die messinggelben Kristalle, die sich in ähnlicher Weise um Kupfer-, Zinn- oder Kadmiumkörnchen gruppieren, wie das bei Silber geschieht. Zunächst scheidet sich natürlich das Silber aus der Silberlösung am Metall ab, daneben wird dann das überschüssige Fluorsilber in oben beschriebener Weise verändert. Der Versuch hat insoferne Interesse, als besonders schön die kristallinische Struktur in Erscheinung tritt, die natürlich in diesem Falle zweifellos der elektrolytischen Ausscheidung des Silbers am anderen Metall zuzuschreiben ist. Vielleicht läfst gerade dieser Versuch die Vermutung zu, dafs das fein verteilte Silber in einem gewissen Spannungsunterschied gegenüber Platin steht und ein kleiner Teil des in Lösung befindlichen Silbers sich

16) C. B. 1903, II, 1050.
17) Chem. N. 59, 34, 43, 53. J. B. 1889, 578.

an dem durch Fällung gewonnenen Silber niederschlägt und so das kristallinische Gefüge des entstehenden Produktes bedingt. Möglicherweise ist es durch irgend welche Zufälligkeit dann gelungen auf elektrolytischem Wege die gelben Kristalle zu erhalten.

Um nun festzustellen, ob die Veränderung des Fluorsilbers dahin sich vollzogen hat, dafs Silber[18]) in kolloider Form ausgeschieden worden ist und dieses enventuell das färbende Prinzip der Substanz darstellt, wurde die Substanz 3—4 Stunden mit Wasser in der Schüttelmaschine behandelt. Bei der enorm färbenden Kraft kolloider Metalle, insbesondere des Silbers, müfste sich bei Anwesenheit eines solchen die Lösung gefärbt haben. Diese Erscheinung trat aber nicht ein.

So bleibt nur noch die Möglichkeit übrig, eine teilweise Zersetzung des Silberfluorids anzunehmen, nämlich die schon oben erwähnte in Silberoxyd und Fluorwasserstoff.

Die Beobachtungen, die eine solche Annahme begründen, seien in Kürze hier zusammengestellt. Zunächst entweicht bei der Darstellung Fluorwasserstoff bei ca. 50°, eine Temperatur, die Guntz und Wöhler als unterste Grenze der Bildungstemperatur bezeichnen. Ferner zeigt die Beständigkeit der Farbe gegen wenig Wasser und gegen konzentrierte Fluorsilberlösung an, dafs das färbende Prinzip in wenig Wasser und in konz. Fluorsilberlösung unlöslich ist. Dagegen wird dasselbe in viel Wasser gelöst Diese Beobachtungen stimmen auf die Löslichkeitsverhältnisse des Silberoxyds, das etwa 1:15000 löslich ist.

Es gibt aber noch weitere Gründe für obige Annahme. Pfaundler beschreibt ebenfalls gelbe Kristalle, die er als ein Oxyfluorid auffafst und von denen Guntz vermutet, dafs sie identisch seien mit dem Silbersubfluorid. Dieses Oxyfluorid zersetzt sich mit Wasser unter Abscheidung von Silberoxyd. Er schreibt: „Von letzterem scheint jedoch ebenfalls ein Teil in Lösung zu gehen. Eine solche Lösung gibt dann mit Kohlensäuregas einen Niederschlag von Silberkarbonat, während eine reine Silberfluoridlösung unverändert bleibt. Das Gewicht des abgeschiedenen Silberoxyds ist wechselnd."

Zersetzt man die aus Silberfluorid und Silber dargestellten Kristalle mit kochendem Wasser, so gibt das Filtrat mit Kohlensäuregas eine Trübung von Karbonat.

18) Der Zerfall könnte auch bei der Reaktionstemperatur teilweise nach folgender Gleichung vor sich gehen: $4AgF + 2H_2O = 4Ag + 4HF + O_2$.

Auch im analytischen Gang kann zahlenmäfsig die Anwesenheit von Silberoxyd bewiesen werden, wovon später noch die Rede sein soll.

Die Zersetzung des Fluorsilbers in Oxyd und Flufssäure ist eine sehr langsame, so dafs neben dem Oxyd noch ein grofser Überschufs von Fluorsilber vorhanden ist. Offenbar adsorbiert das metallische Silber das Fluorsilber eben gerade annähernd in dem Verhältnis, wie es der Theorie nach auf eine Verbindung Ag_2F stimmt. Dafs bei allen Versuchen die gleiche Menge adsorbiert wird, hängt mit der gleichen Herstellungsweise des verwendeten metallischen Silbers zusammen.

Wendet man nämlich statt metallischem Silber kolloides Silber an, das doch seiner feinen Verteilung wegen viel reaktionsfähiger sein sollte, so kommt die Kristallbildung nicht zustande.

Dafs es sich tatsächlich um ein Gemenge und nicht um eine Verbindung handeln mufs, zeigt die einzige charakteristische Eigenschaft des Produktes, nämlich die aufserordentlich leichte Zersetzbarkeit durch Wasser in Fluorsilber und Silber. Das gleiche Verhalten zeigt es nach W ö h l e r in Pyridin. Der Vorgang bei der Zersetzung mit Wasser ist offenbar der, dafs das adsorbierte Fluorsilber herausgelöst wird und das ursprünglich zugesetzte Silber zusammen mit Silberoxyd zurückbleibt, vorausgesetzt, dafs die Substanz in wenig Wasser gelöst wurde. Will man die Substanz mit Alkohol zur Reinigung von überschüssigem Fluorsilber auswaschen, so geht kontinuierlich das Fluorsilber in Lösung, wie folgende Analysen zeigen sollen. Jedoch das vollständige Auswaschen mit Alkohol ist bis jetzt nicht gelungen, da Fluorsilber in Alkohol nur sehr schwer löslich ist.

Analyse:

Die Substanz wurde nach oben erwähnten Angaben dargestellt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Silberbestimmung geschah zum Teil durch Titration mit Rhodanammon, zum Teil durch Wägung als Chlorsilber. Das Fluor wurde als Calciumfluorid bestimmt.

0,0752 Subst. 91,81% Ag 91,99% Ag auf Ag_2F berechnet.

Das gleiche Produkt wurde nochmals mit Alkohol behandelt:

0,1307 Subst. 92,44% Ag 91,99% Ag auf Ag_2F berechnet.

Nach abermaligem Auswaschen mit Alkohol ergab das Produkt folgenden Wert:

	Lösl.	Unlösl.	% Ag auf Ag_2F berechnet
0,1192 Subst.	38,01 %	53,85 %	
Insgesamt	92,86 % Ag		91,99 % "

Dabei wurde der lösliche und unlösliche Anteil für sich bestimmt; durch die fortgesetzte Behandlung des Körpers mit Alkohol nimmt also der Prozentgehalt an Silber zu, was nur dadurch bedingt sein kann, dafs der in Alkohol lösliche Anteil, in diesem Falle das Fluorsilber, ausgewaschen wird.

Wie aus der letzten Analyse zu ersehen ist, steht der lösliche Anteil zum unlöslichen keineswegs im Verhältnis 1 : 1, wie die Theorie erfordert. Das gleiche Resultat lieferten auch noch weitere Analysen.

Eine neu hergestellte Portion wurde untersucht:

0,1413 Subst.	40,26 % Ag Lösl.	51,28 % Ag Unlösl.
Insgesamt	91,54 % Ag gef.	91,99 % Ag berechn.
0,3142 Subst.	5,28 % F gef.	Gesamt-Fluor berechn. 8,01 %

Fluor wurde als Fluorcalcium bestimmt. Letzteres zur Kontrolle in Sulfat übergeführt, ergab 5,08%.

Da aus den vorliegenden Versuchen hervorgeht, dafs der Körper Silberoxyd enthält, wurde, um dessen Menge zu bestimmen und die Ursache des Mifsverhältnisses von löslichem und unlöslichem Anteil zu klären, folgendermafsen verfahren:

Die Substanz, in wenig Wasser gelöst, zersetzt sich in Silber und in Fluorsilber, das sich sehr leicht in Wasser löst. Das Silberoxyd, schwer löslich in Wasser, wird zum gröfsten Teil mit Silber zusammen im Rückstand bleiben. Zunächst wurde das Lösliche vom Unlöslichen abfiltriert, dieses bis zum Verschwinden der Fluorreaktion gewaschen, was bald eintrat, und das lösliche Silber im Filtrat mit Rhodanammon bestimmt. Auf dem Filter befand sich noch Silber gemengt mit Silberoxyd. Der Rückstand wurde deshalb mit verdünntem Ammoniak bis zum Verschwinden der Silberreaktion behandelt, wobei das Silberoxyd in Lösung geht. Der Rest wurde schliefslich in einem Becherglas mit Salpetersäure behandelt. Der Silbergehalt des in Ammoniak löslichen und des in Salpetersäure löslichen Anteiles des Rückstandes wurde je eigens bestimmt.

	% Lösl. Ag	% Unlösl. in Ammoniak lösl. Ag	% Unlösl. Ag
0,1341 Subst.	39,82 % Ag	4,22 % Ag	48,24 % Ag
	Insgesamt	92,28 % Ag gef.	91,99 % Ag ber.
0,1727 Subst.	39,56 % Ag	3,98 % Ag	48,08 % Ag
	Insgesamt	91,62 % Ag	91,99 % Ag

0,3959 Subst. gef. { 4,73 % F
0,3142 „ { 5,28 % F

berechnet auf den lösl. Anteil 5,92 F.
Gesamt-Fluor berechnet 8,01 %.

Aus der Analyse sieht man folgendes:

Die Substanz enthält beträchtliche Mengen Silberoxyd im Durchschnitt 4,5%. Der lösliche Anteil mit rund 39% entspricht dem Fluorsilber. Aus diesem der Fluorgehalt berechnet, ergibt annähernd den gefundenen als Calciumfluorid bestimmten Wert. Man mufs dabei bedenken, dafs nach den Originalangaben die Fluorbestimmung stets zu niedrig ausfällt.

Ergebnis.

Nach den vorliegenden Beobachtungen kommt man zu der Annahme, dafs der aus Fluorsilber und Silber sich bildende messinggelb glänzende Körper keine einheitliche Substanz darstellt. Die Annahme wird dadurch gestützt, dafs bei der Bildungstemperatur zwischen 50–90° eine Zersetzung stattfindet, wobei die Zersetzungsprodukte, Fluorwasserstoff qualitativ und Silberoxyd quantitativ, nachgewiesen wurden. Ein Stützpunkt für obige Behauptung ist auch das Verhalten gegen Lösungsmittel. Diejenigen Lösungsmittel, in denen sich Fluorsilber löst, können auch aus dem vermeintlichen Subfluorid dieses wieder entfernen. Quantitativ tut dies das Wasser; nur sehr schwer gelingt es mit Alkohol. Die Gelbfärbung rührt offenbar her von einer feinen Verteilung des Silberoxyds in dem adsorbierten Fluorsilber, das metallische Aussehen von den infolge eines elektrolytischen Prozesses ausgeschiedenen Silberkristallen.

Somit stellt das vermeintliche Silbersubfluorid ein Gemenge von Silber, Fluorsilber und Silberoxyd dar.

Über die Einwirkung von Hexamethylentetramin auf einige Silbersalze.

Bei den Eigenschaften des Fluorsilbers wurde bereits erwähnt, dafs es in wäfsriger Lösung mit konz. wässeriger Hexamethylentetraminlösung einen weifsen kristallinischen Niederschlag gibt von der Zusammensetzung $AgF . C_6H_{12}N_4 . 3H_2O$. Im folgenden soll gezeigt werden, dafs auch die übrigen Halogensilbersalze, ferner das Silberchlorat und das -Oxalat leicht mit dieser Base zu einer Verbindung höherer Ordnung zusammentreten können.

Hexamethylentetramin-Silbernitrat.

Schon Butlerow, dem Entdecker der Base Hexamethylentetramin, war es bekannt, dafs diese Base mit Silbernitrat eine Verbindung eingeht. Analysiert wurde diese Verbindung zunächst von Pratesi.[19]) Zwecks Darstellung bringt letztgenannter Forscher eine wässerige Hexamethylentetraminlösung mit einer wässerigen Lösung von Silbernitrat zusammen. Der entstandene Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Er fand die Zusammensetzung $3AgNO_3 . 2C_6H_{12}N_4$.

Auch Délepine[20]) beschäftigte sich mit der Analyse dieses Salzes und fand die Zusammensetzung $AgNO_3 . C_6H_{12}N_4$.

Ferner untersuchte auch Grützner[21]) diese Silberverbindung und berichtet, dafs das von Pratesi analysierte Silbersalz, dargestellt durch Versetzen einer wässerigen Hexamethylentetraminlösung mit Silbernitrat, die Zusammensetzung $3AgNO_3 . 2C_6H_{12}N_4$ besitzt.

19) Gazz. chim. ital. 13, 1883, 437.
20) Compt. rend. 119. (1894), 1211.
21) Arch. Pharm. 236 (1898), 370.

Wenn man aber nach folgender Methode verfährt und zu überschüssiger Silberlösung eine wässerige Lösung von Hexamethylentetraminlösung gibt, so bilden sich sofort flimmernde Kriställchen. Konzentrierte Lösungen sind zu vermeiden, da sich der Niederschlag sonst in Klumpen absetzt. Nach dem Waschen in Alkohol und Trocknen an der Luft zeigte das Salz die Zusammensetzung $AgNO_3 . C_6H_{12}N_4$. Grützner ist also der Meinung, dafs sich Silbernitrat je nach den Bedingungen in verschiedenen Verhältnissen mit Hexamethylentetramin verbinden kann.

Im folgenden konnte unter den verschiedensten Bedingungen nur immer das Salz von der Zusammensetzung $AgNO_3 . C_6H_{12}N_4$ erhalten werden. Nach der Methode von Pratesi gearbeitet, zeigen die Analysen des Produktes keine konstanten Werte, sodafs man annehmen mufs, dafs durch die Fällungsmethode überschüssiges Silbernitrat mit eingeschlossen wird.

Arbeitet man dagegen nach der Vorschrift von Délepine und von Grützner, so erhält man stets gute Werte:

	% C	% H	% Ag
Gefunden:	23,38 %	4,29 %	34,96 %
Berechnet auf $AgNO_3 . C_6H_{12}N_4$:	23,23 %	3,90 %	34,80 %

Man kann das Salz auch erhalten aus konzentrierter Silbernitratlösung und salpetersaurem Hexamethylentetramin unter Kühlung. Letzteres bildet sich nach Moschatos und Tollens[22]) aus 2 g Hexamethylentetramin in konzentrierter wässeriger Lösung unter guter Kühlung durch Zutropfen von 2 g konzentrierter Salpetersäure. Es entsteht dabei eine dem salpetersauren Harnstoff ähnliche Fallung. Das Salz hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4 . 2HNO_3$. Von diesem Salz könnte man erwarten, dafs es mit Silberlösung eine Verbindung $C_6H_{12}N_4 . 2AgNO_3$ geben würde. Die Analysen zeigen aber wiederum das einfachere Produkt $C_6H_{12}N_4 . AgNO_3$ an.

	% Ag		
Mit Silbernitratlösung gefällt	34,52,	34,91	; statt 34,80 % Ag berechnet.
	34,88,	34,78	
	34,63,	34,51	
	34,50		
Mit ammoniakalischer Silberoxydlösung gefällt	34,44		
	34,67		

22) Ann. d. Chem. 272 (1892), 271.

Ammoniakalische Silberlösung, mit salpeters. Hexamethylentetramin im Exsikkator abgedampft, liefert schöne prismatische Kristalle. So erhält man unter verschiedenen Bedingungen stets nur $AgNO_3 . C_6H_{12}N_4$.

Hexamethylentetramin-Fluorsilber

$$C_6H_{12}N_4 . AgF . 3H_2O.$$

Zur Darstellung dieses Salzes gibt man tropfenweise konzentrierte, wässerige Fluorsilberlösung zu konzentrierter wässeriger Hexamethylentetraminlösung. Der Niederschlag wird wenig ausgewaschen, auf einen Tonteller gepreſst und in einem Platingefäſs im Exsikkator getrocknet.

Die Analyse ergibt:

	% Ag	% C	% H
Gefunden:	34,07	22,74	5,75
Berechnet auf $AgF . C_6H_{12}N_4 . 3H_2O$:	33,61	22,43	5,65

Das Salz ist lichtempfindlich und zersetzt sich ziemlich leicht. Es kristallisiert in ganz feinen, kleinen Nadeln.

Hexamethylentetramin-Chlorsilber

$$C_6H_{12}N_4 . 4AgCl.$$

Diese Verbindung ist bereits von Délepine[23]) beschrieben, der es erhält aus Hexamethylentetraminchlorhydrat mit Silbernitrat. Der entstehende Niederschlag wird in Ammoniak gelöst und im Vakuum verdunstet. Es gibt harte prismatische Kristalle. Das gleiche Produkt erhält man durch Versetzen von ammoniakalischer Chlorsilberlösung mit konzentrierter Hexamethylentetraminlösung. Die Weiterbehandlung ist analog der des Fluorsilbersalzes.

Analyse:

	% Ag	% C	% H
Gefunden:	60,12	10,02, 10,51	1,83, 1,99
Berechnet auf $4AgCl . C_6H_{12}N_4$:	60,40	10,09	1,69

23) Compt. rend. 119 (1894), 1211.

Hexamethylentetramin-Bromsilber

$C_6H_{12}N_4 . 3AgBr.$

Man löst Hexamethylentetramin in Alkohol und gibt dazu tropfenweise eine erwärmte konzentrierte ammoniakalische Bromsilberlösung (die letztere mufs so konzentriert sein, dafs beim Erkalten derselben schön perlmutterglänzende Blättchen von Bromsilber-Ammoniak ausfallen). Der Niederschlag ist so fein kristallinisch, dafs er sich nur schwer abfiltrieren läfst. Mit Alkohol gewaschen und auf Tonteller getrocknet, gibt das Produkt folgende Werte:

	% Ag	% C	% H
Gefunden:	45,62	9,96	2,06
Berechnet auf $3AgBr . C_6H_{12}N_4$:	46,01	10,23	1,76

Hexamethylentetramin-Jodsilber

$C_6H_{12}N_4 . 3AgJ.$

Jodsilber wird in Jodkalium gelöst und mit konzentrierter wässeriger Hexamethylentetraminlösung versetzt. Wie bei Bromsilber entsteht ein ganz fein pulveriger, schwer zu filtrierender Niederschlag. Der Niederschlag wird mit verdünnter Jodkaliumlösung und schliefslich mit etwas Wasser gewaschen, mit Alkohol nachgewaschen und auf dem Tonteller im Exsikkator getrocknet.

Analyse:

	% C	% H	% Ag
Gefunden:	9,07, 9,01	1,86, 1,96	38,05
Berechnet auf $3AgJ . C_6H_{12}N_4$:	8,52	1,43	38,32

Alle diese Halogensilber-Verbindungen sind nicht lichtempfindlich. Man kann sie unzersetzt, mit Ausnahme von dem Fluorsilberderivat, ohne sie vor Licht zu schützen, aufbewahren.

Hexamethylentetramin-Silberchlorat

$C_6H_{12}N_4 . AgClO_3 . H_2O.$

Auch das Silberchlorat verbindet sich mit Hexamethylentetramin. Letzteres in Alkohol gelöst, gibt mit alkoholischer Silberchloratlösung einen weifsen voluminösen Niederschlag. Setzt man etwas

Wasser zu, so bilden sich feine Kristallnädelchen. Am besten gibt man von vornherein zur alkoholischen Silberlösung etwas Wasser.

Analyse:

	% Ag	% C	% H
Gefunden:	30,90, 30,74	20,55	4,40
Berechnet auf $AgClO_3 . C_6H_{12}N_4 . H_2O$:	30,86	20,60	4,03

Das Salz von der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4 . AgClO_3 . H_2O$ stellt eine fein kristallinische Substanz dar, die in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Beim Erhitzen verpufft sie unter dumpfem Knall.

Hexamethylentetramin-Silberoxalat

$$C_6H_{12}N_4 . Ag_2C_2O_4.$$

Man löst Silberoxalat in konzentriertem Ammoniak und versetzt es mit konz. Hexamethylentetraminlösung, es fällt zunächst noch kein deutlicher Niederschlag aus. Erwärmt man aber diese Lösung auf dem Wasserbad unter gelindem Druck (zugestopftem Erlenmeyerkolben), so scheidet sich eine weifse, kristallinische Masse aus. Die Analyse zeigt jedoch, dafs die Werte stets zwischen den aus

$$N_4H_{12}C_6 . Ag_2C_2O_4 \text{ und } (C_6H_{12}N_4)_2 . Ag_2C_2O_4$$

theoretisch berechneten schwanken. Es fallen die beiden Salze in wechselndem Verhältnisse nebeneinander aus. Läfst man die Lösung dagegen im Exsikkator langsam abdunsten, so bilden sich schöne Sphäriten von feinen Kristallnadeln. Die Silberbestimmung ergab folgenden Wert:

0,1741 angew. Subst. 48,30%
0,2301 „ „ 48,95%
statt berechnet 48,60%

Die Silberbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dafs das betreffende Salz, soweit es eine zerstörbare Silberverbindung enthielt, verglüht wurde. Der Silberrückstand, in Salpetersäure aufgelöst, konnte direkt mit Rhodanammon titriert werden.

Bei den Verbindungen, die die beständigen Halogensilbersalze enthielten, wurde das Salz in verdünnter Salpetersäure gelöst, gekocht, bis keine Formaldehyddämpfe sich entwickelten, und das unlösliche Halogensilbersalz direkt gewogen. Silberchlorat-Hexamethylentetramin verpufft beim Erhitzen. Daher mufste hier durch anhaltendes Erhitzen mit salpersäurehaltigem Wasser ev. unter Zusatz von schwefliger Säure das Chlorat allmählich in Chlorid übergeführt und dieses direkt im Goochtiegel bestimmt werden.

Ergebnis.

Das Hexamethylentetramin zeigt in hohem Mafse Additionsfähigkeit gegen Silbersalze. Als neue Verbindungen wurden hergestellt:

Hexamethylentetramin-Fluorsilber: $C_6H_{12}N_4 . AgF . 3H_2O$.
„ Bromsilber: $C_6H_{12}N_4 . 3AgBr$.
„ Jodsilber: $C_6H_{12}N_4 . 3AgJ$.
„ Silberchlorat: $C_6H_{12}N_4 . AgClO_3 . H_2O$.
„ Silberoxalat: $C_6H_{12}N_4 . Ag_2C_2O_4$.

Alle diese Salze kristallisieren meist in feinen farblosen Nadeln, sind äufserst beständig und zeigen keine Lichtempfindlichkeit. Nur das Fluorsilberderivat ist etwas zersetzlich, was aber dem Fluorgehalt zuzuschreiben ist, da es in Platingefäfsen einigermafsen haltbar ist.

Über die Einwirkung von Silbernitrat und kolloiden Metallen auf Erdalkaliphosphore.

Historischer und theoretischer Teil.

Aus den interessanten Arbeiten von Lénard und Klatt über die Phosphoreszenz der Erdalkaliphosphore hat sich ergeben, dafs zur Erzeugung einer guten Phosphoreszenz in der Mischung vor allem folgende drei Bestandteile enthalten sein müssen.

1. Erdalkalisulfid.
2. Farblose Salze als Schmelzmittel.
3. Wirksames Schwermetall.

Diese Zusammenstellung wurde von verschiedenen Forschern anerkannt und bestätigt und gibt seitdem eine Richtschnur zur Herstellung von Luminophoren. Zugleich ist aber aus den obigen Angaben zu ersehen, dafs eine Unzahl von Varianten möglich sind. Der Grad des schliefslich erzielten Effektes ist abhängig von einer geeigneten Zusammenstellung der Bestandteile und vor allem von deren Mengenverhältnissen.

ad 1. Die Entstehung von Luminiszenz ist so subtilen Bedingungen unterworfen, dafs es z. B. keineswegs gleichgültig ist, ob bereits fertiges Sulfid verwendet wird, oder dieses erst im Laufe des Glühprozesses aus Erdalkalioxyd bzw. Erdalkalikarbonat und Schwefel entsteht. Mit gröfserem Erfolg arbeitet man in letzterem Fall, wie aus den Arbeiten von L. Vanino und E. Zumbusch[24]) hervorgeht. In der gleichen Arbeit hat sich eine weitere Variationsmöglichkeit ergeben durch Verwendung von Gemengen verschiedener Erdalkalien, besonders zur Erzielung verschiedener Farbennuancen.

24) J. f. prakt. Chem. 80 (1909), 69; 82 (1910), 193; 84 (1911), 305.

ad 2. Der Zusatz von farblosen Salzen als Schmelzmittel ist insofern von grofser Wichtigkeit, da damit die Schmelztemperatur reguliert werden kann. Am besten geschieht das dadurch, dafs man zwei oder mehrere verschiedene Alkalisalze zusetzt, die nach den Gesetzen des Eutektikums sich gegenseitig beeinflussen und so durch geeignete Mischungsverhältnisse eine Verminderung oder Erhöhung des Schmelzpunktes bewirken. In Betracht kommen Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Lithiumsulfat, Lithiumkarbonat und Natriumkarbonat. Chloride sind wegen ihrer Flüchtigkeit von vornherein ausgeschlossen.

ad 3. Das wirksame Schwermetall wurde bisher stets in Form einer wäfsrigen oder alkoholischen Lösung eines Schwermetallsalzes zugesetzt. Wie bekannt, erweisen sich als besonders wirksam Salze von Kupfer, Nickel, Mangan, Wismut, Thor und Thallium. — Eisensalze üben stets einen schädigenden Einfluſs aus, so dafs es unbedingtes Erfordernis ist, bei der Herstellung von Phosphoren eisenfreie Ausgangsmaterialien und Gefäfse zu verwenden.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, einen Beitrag zum dritten Punkt zu liefern. Es sollte der Einfluſs des Silbers, der bisher noch wenig Berücksichtigung gefunden hat, und mit diesem im Zusammenhang der Einfluſs kolloider Metalle studiert werden.

J. A. Schulze, der Entdecker der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze, war der erste, der sich mit der Einwirkung von Silber auf die Phosphore beschäftigte. Er befafste sich nach Eder „Geschichte der Photographie“ mit Experimenten, den sogenannten „Balduinschen Phosphor“ aus salpetersaurem Kalk herzustellen. Schulze war mit der Leuchterscheinung nicht zufrieden und wollte den Effekt verbessern. Im Sinne der Tradition der Alchimisten suchte er dieses durch das edle Metall, Silber, zu erreichen und fand dabei, dafs dasselbe im Lichte sich dunkel färbt.

Über die erfolgreiche Verwendung von Silbernitrat als Schwermetallzusatz berichten dann in jüngerer Zeit Lénard und Klatt (Ann. phys. 15, 663, 1904).

Es wurde daher versucht, auf Grund der Experimente der letztgenannten beiden Forscher den Einfluſs des Silbers auf die Balmainschen Massen eingehender zu studieren und insbesondere zu ermitteln, ob kolloide Metalle, die bis jetzt zu diesem Zwecke noch niemals in Anwendung kamen, einen anderen Effekt ausüben als die Salze der betreffenden Metalle. Dies ist eine Vermutung, die bei der grofsen Empfindlichkeit, welche die Leuchtmassen gegen jede

Abänderung der Versuchsbedingungen zeigen, wohl berechtigt ist. Wenn auch selbstverständlich anzunehmen ist, dafs die kolloiden Metalle bei der hohen Temperatur ihren kolloiden Zustand verlieren, so ergeben sich doch gewisse Vorteile. Denn erstens wird durch den Zusatz von Metall in kolloider Form eine aufserordentlich feine Verteilung in der Masse und zweitens der Ausschlufs von Säuren bewirkt, welche unter Umständen einen schädlichen Einfluſs haben, jedenfalls aber vollkommen zwecklos sind.

Experimenteller Teil.

Lénard und Klatt (Ann. phys. 15, 663, 1904) verwendeten zur Herstellung ein fertiges Sulfid, nämlich Strontiumsulfid (auf Barium- und Calciumphosphore hat nach ihren Angaben Silbernitrat nur geringe Wirksamkeit), als Schmelzmittel Lithiumsulfat und Lithiumkarbonat, als wirksames Schwermetallsalz Silbernitrat. Die Zusammensetzung ihrer besten Mischung war folgende:

Strontiumsulfid	5 g
Lithiumsulfat	0,05 g
Lithiumkarbonat	0,05 g
Silbernitrat	0,00031 g

Diese Masse wurde zehn Minuten geglüht, zerrieben und noch einmal zwanzig Minuten stark geglüht. Sie bemerkten, dafs der entstandene Leuchtstein orangegelb leuchtete und dafs vorsichtige Einschränkung der Glühdauer bei den Silber-Strontiumphosphoren von besonderem Einfluſs ist. Unter den gleichen Bedingungen arbeitend, erhielt ich jedoch nie ein orangegelb leuchtendes, sondern stets ein blaugrün bis gelbgrün leuchtendes Produkt. An dieser Stelle soll aber besonders darauf hingewiesen werden, dafs derartige Farbunterschiede von Zufälligkeiten abhängen, die aufserordentlich schwer festzustellen sind.

Das verwendete Strontiumsulfid wurde nach Forster (J. B. 1868, 198) durch Glühen von 1 Tl. reinem Strontiumkarbonat und 0,75 Tl. kristallisiertem Schwefel dargestellt. Dieses Gemisch wurde erst fünf Minuten gelinde über dem Bunsenbrenner, dann eine halbe Stunde über dem Drei-Brenner, zuletzt eine Viertelstunde über dem Gebläse im geschlossenen Porzellantiegel erhitzt.

Weitaus schlechter war das Resultat mit einer Masse, bei der gefälltes Strontiumsulfid verwendet wurde. Letzteres wurde aus Strontiumchlorid und Schwefelnatrium aus acetonhaltigem Wasser gewonnen. Der schlechte Effekt ist wahrscheinlich durch den bedeutenden Natriumgehalt des Produktes hervorgerufen worden.

Bessere Resultate erzielte man, wenn man nicht fertig gebildetes Strontiumsulfid zugibt, sondern dieses sich erst im Laufe des Glühprozesses aus Strontiumkarbonat und Schwefel bilden läfst. Dieses Verfahren hat schon deswegen den Vorteil, weil die Masse infolge von Gasentwicklung nicht allzu sehr zusammensintern und beim Herausnehmen leicht zerschlagen werden kann.

Es wurde folgende Mischung hergestellt:

Strontiumkarbonat	6 g
kristallisierter Schwefel	2,4 g
Lithiumsulfat	0,06 g
Lithiumkarbonat	0,06 g
Silbernitrat	0,0003 g in alkoholischer Lösung.

Auch hier wurde, wie bei der Herstellung des Strontiumsulfides, die Temperatur allmählich gesteigert. Zunächst wurde fünf Minuten gelinde über dem Bunsenbrenner, dann eine halbe Stunde stärker über dem Drei-Brenner, schliefslich eine halbe Stunde über dem Gebläse erhitzt. Damit soll die Sulfidbildung erreicht werden. Die Masse läfst man hierauf erkalten und verreibt sie, um eine gleichmäfsige Mischung zu erhalten. Es stellte sich heraus, dafs hier schon ein Leuchteffekt erzielt wurde. Die Phosphoreszenz wird aber wesentlich erhöht, wenn die Masse dann etwa zwanzig Minuten im Röfslerofen einer sehr hohen Temperatur — etwa 1200° — ausgesetzt wurde. Mit dieser letzten Behandlung sollte die eigentliche Lösung des zugesetzten Metalles im Sulfid erfolgen. Der schliefslich erzielte Leuchteffekt war jedoch nicht so vollkommen, wie bei den folgenden Versuchen.

Von dem Gedanken ausgehend, dafs ohnehin schon gutleuchtende Massen durch Silberzusatz ihren Effekt erhöhen könnten, wurde nach den guten Vorschriften von L. Vanino und E. Zumbusch (l. c.) gearbeitet.

Da ich mich im folgenden auf die Zusammensetzung beziehen mufs, seien die einzelnen Vorschriften von L. Vanino und E. Zumbusch in Kürze in einer Tabelle aufgeführt.

Farbe	Sulfidbildende Agentien	Schmelzmittel	Reduktionsmittel	Wirksames Schwermetallsalz
I. Violett	CaO 40 g S 12 g	K_2SO_4 1 g Na_2SO_4 1 g Li_2CO_3 2 g	Stärke 2 g	$Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$ 2 ccm (0,5 : 100 Alk) Tl_2SO_4 2 ccm (0,5 : 100 aq)
II. Tiefblau . . .	CaO 20 g $Ba(OH)_2$ 20 g S 6 g	do.	do.	$Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$ 2 ccm (0,5 : 100 Alk) $RbNO_3$ 2 ccm (1 : 100 aq)
III. Hellblau . . .	CaO 20 g $SrCO_3$ 20 g S 6 g	do.	do.	do.
IV. Blaugrün . . .	CaO 20 g SrO 20 g S 6 g	do.	do.	do.
V. Meergrün . .	CaO 10 g $CaWO_4$ 10 g SrO 20 g S 6 g	do.	do.	do.
VI. Hellgrün . . .	$SrCO_3$ 40 g S 6 g	Li_2CO_3 1 g	—	As_2S_3 1 g $Th(NO_3)_4$ 2 ccm (0,5 : 100 Alk)
VII. Gelbgrün . . .	$SrCO_3$ 20 g $Sr(OH)_2$ 20 g S 6 g	do.	—	$Th(NO_3)_4$ 2 ccm (0,5 : 100 Alk)
VIII. Tieforangerot	$BaCO_3$ 40 g S 6 g	Li_2CO_3 1 g Na_2CO_3 0,02 g	–	Rb_2CO_3 0,47 g

Alle folgenden Präparate wurden durch dreiviertelstündiges Glühen im Röfslerofen erhalten.

Silbernitratzusatz zu den in der Tabelle aufgeführten Massen ergab nur für Masse II einen annähernd gleichen Effekt, während sich bei allen übrigen der Erfolg verschlechterte. Das Ergebnis war demnach, dafs sich durch Silbernitrat der Leuchteffekt bei ohnehin schon gut phosphoreszierenden Massen nicht erhöhen läfst.

Anders war das Ergebnis bei Zusatz von kolloidem Silber. Dabei erfuhr Masse II und III eine wesentliche Verbesserung.

Auch kolloides Wismut kam zur Anwendung. Z. B. konnte bei Masse III und V mit Erfolg statt Wismutnitrat kolloides Wismut gebraucht werden. Bei III hat sich sogar ein Zusatz von kolloidem Wismut und Silber als vorteilhaft erwiesen.

Die günstigen Resultate der neu gewonnenen Vorschriften lassen sich in folgendem zusammenfassen:

1. CaO 20 g; $Ba(OH)_2$ 20 g; krist. S 6 g; K_2SO_4 1 g; Na_2SO_4 1 g; Li_2CO_3 2 g; Stärke 2 g; $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$ 2 ccm (0,5 in 100 Alkohol); $RbNO_3$ 2 ccm (1 : 100 aq); kolloidales Silber 6 ccm (0,3 : 100 aq).

Die Vorschrift entspricht Masse II der vorigen Tabelle mit Silberzusatz. Das Optimum des letzteren liegt zwischen 2 und 8 ccm von obiger Lösung. Die Massen leuchteten intensiv violett.

2. CaO 20 g; $SrCO_3$ 20 g; krist. S 6 g; K_2SO_4 1 g; Na_2SO_4 1 g; Li_2CO_3 2 g; Stärke 2 g; $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$ 2 ccm (0,5 : 100 Alk); $RbNO_3$ 2 ccm (1 : 100 aq); 2 ccm kolloidales Silber (0,3 : 100 aq).

Das Optimum des Silberzusatzes liegt zwischen 2—6 ccm obiger Lösung. Diese und die folgende Vorschrift entspricht im wesentlichen der Masse III in der Tabelle.

3. CaO 20 g; $SrCO_3$ 20 g; krist. S. 6 g; K_2SO_4 1 g; Na_2SO_4 1 g; Li_2CO_3 2 g; Stärke 2 g; $RbNO_3$ 2 ccm (1 : 100 aq); 2—6 ccm kolloidales Wismut (0,3 : 100 aq).

4. CaO 10 g; $CaWO_4$ 10 g; SrO 20 g; krist. S 6 g; K_2SO_4 1 g; Na_2SO_4 1 g; Li_2CO_3 2 g; Stärke 2 g; $RbNO_3$ 2 ccm (1 : 100 aq); kolloidales Wismut 6 ccm (0,3 : 100 aq).

Die letzte Vorschrift entspricht der Masse IV in der Tabelle. 2., 3. und 4. leuchten intensiv grün.

Von den etwa 80 Präparaten, die im Laufe der Arbeit entstanden, wurde insgesamt der Leuchteffekt in der Dunkelkammer bei ausgeruhtem Auge nach Magnesiumbelichtung geprüft. Die grüne Luminiszenz zeigte dabei den gröfsten Gesamteffekt.

Doch kann ein so subjektiv arbeitender Apparat, wie unser Auge, leicht Fehlresultate liefern. Vor allem ist, wie nachgewiesen wurde, die Netzhaut des Auges weit empfindlicher gegen Strahlen, welche der Mitte des sichtbaren Spektrums entsprechen, sodafs bei geringer Strahlenenergie die gelben und grünen Strahlen leichter wahrgenommen werden, wie die roten und die violetten. In der Tat kann man auch beobachten, dafs Massen, selbst auch violette, die einige Zeit in

einem vollkommen dunklen Raum sich befinden, bevor sie ihre Phosphoreszenz verlieren, mehr grünlich-gelb leuchten. Um eine genauere Feststellung der ausgesendeten strahlenden Energie der besten violetten und grünen Massen zu erhalten, wurden davon von je zwei Proben photographische Aufnahmen gemacht.

Zu diesem Zwecke wurden die Massen mit Dammaharzlösung in Terpentin von gleicher Konzentration angerührt, auf kleine Plättchen gestrichen und diese Vergleichsobjekte nebeneinander auf eine photographische Platte gelegt, jedoch in einem solchen Abstand, dafs sich das Licht nicht gegenseitig beeinflussen konnte. Das Dammaharz gehört zu den vielen Körpern, die ebenfalls Licht aufsaugen und wieder abgeben. Da aber im obigen Fall bei gleicher Konzentration gearbeitet wurde, so ist die abgegebene Lichtmenge bei jedem Versuch die gleiche und beeinflufst zwar den absoluten, nicht den relativen Effekt.

Je zwei Plättchen von violetter und grüner Luminiszenz setzte man gleichzeitig zerstreutem Tageslicht aus; sodann liefs man das auftretende Phosphoreszenzlicht sofort und zwar eine halbe Minute auf die photographische Platte wirken.

Die erhaltenen Bilder entsprachen vollkommen dem erwarteten Effekt. Denn die violetten Strahlen wirken naturgemäfs stärker auf die Platte als die grünen. Die Bilder, die den violetten Mafsen entsprachen, waren intensiver. Läfst man das Phosphoreszenzlicht jedoch längere Zeit z. B. 1—5 Min. einwirken, so verwischt sich der Unterschied in der Intensität. Die Negative sind nahezu gleich dunkel. Das rührt offenbar daher, dafs violette Phosphoreszenz im ersten Augenblick seine gröfste Intensität entfaltet und dann bald seine Wirksamkeit verliert. Die grüne Luminiszenz dagegen hat eine geringere Anfangsintensität, behält aber diese gleichmäfsiger bei, sodafs bei längerer Wirkungsdauer das Produkt aus den beiden Faktoren Intensität und Zeitdauer nach einer bestimmten Zeit seinen Maximalwert erreicht.

Nach wenigen Minuten zeigt also die grüne Luminiszenz eine gröfsere Intensität, während die der violetten rasch absinkt. Damit ist durch den photographischen Versuch die subjektive Beobachtung bestätigt worden.

Ergebnis.

Es zeigte sich also, dafs die Leuchtkraft der Erdalkaliphosphore durch Silbernitratzusatz meist verbessert wird. Verwendet man dagegen kolloides Silber, so stellt sich heraus, dafs die Intensität der Luminiszenz merklich erhöht wird, selbst dann, wenn man Vorschriften von ohnehin schon gut leuchtenden Massen verwendet. Da selbstverständlich bei der hohen Reaktionstemperatur im Röfslerofen der kolloide Zustand im Laufe des Prozesses verloren gehen mufs, ist anzunehmen, dafs die feine Verteilung des Metalles im Gemisch die Erhöhung des Leuchteffektes hervorruft. Diese Annahme ist berechtigt, da man auch, wie die Versuche gezeigt haben, statt Wismutnitrat mit Erfolg kolloidales Wismut verwenden kann.

Die Prüfung des Leuchteffektes durch die photographische Platte hat ergeben, dafs die violette Luminiszenz zwar in den ersten Sekunden die gröfste Intensität hat, die aber rasch absinkt, während die grüne Luminiszenz mit geringerer Anfangsintensität diese konstanter beibehält.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff auf konzentrierte Silbernitratlösung.

Bekanntlich gibt Arsenwasserstoff mit Silbernitratlösung die Verbindung $AsAg_3 . 3AgNO_3$ (Th. Polleck und K. Thümmel, Ber. 16, 2435). In analoger Weise verbindet sich auch der Schwefelwasserstoff mit Silbernitrat zu einer Verbindung $Ag_2S . AgNO_3$. Polleck und Thümmel, die auch diese Verbindung zuerst darstellten, leiteten zur Isolierung dieses Salzes Schwefelwasserstoff unter beständigem Umschütteln in konzentrierte Silbernitratlösung ein, so lange Reaktion stattfand. Es entstand dabei ein gelbgrüner Niederschlag, der mit verdünnter Salpetersäure – ein Teil Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,18 und zwei Teile Wasser — gewaschen wurde. Mit Wasser zersetzt sich diese Verbindung zu Silbersulfid; Silbernitrat geht in Lösung. Die Substanz wird an der Luft getrocknet.

Polleck und Thümmel führten die Analysen folgendermafsen aus: Die Substanz wurde mit Königswasser zersetzt und der Gesamtsilbergehalt als Chlorsilber, im Filtrat der Schwefel als Baryumsulfat bestimmt. Zur Bestimmung des NO_3 wurde die Substanz vorsichtig erhitzt, so lange sich noch rote Dämpfe entwickelten und der Gewichtsverlust berechnet. Durch starkes Glühen erfolgt gänzliche Zersetzung; metallisches Silber wurde als Rückstand gewogen:

	Berechnet:		Gefunden:	
Ag_3	77,46%	77,70%	77,44%	77,92%
S	7,67%	8,39%		
NO_3	14,87%	13,16%	13,19%	

Die Resultate der Analysen weichen ziemlich weit vom theoretischen Werte ab; namentlich zeigt die Analyse einen zu hohen Schwefelgehalt und einen zu geringen NO_3-Gehalt an.

Nach den Werten der Analyse scheint das Produkt stark mit Schwefel verunreinigt zu sein.

Die Substanz, nach Polleck und Thümmel dargestellt und analysiert, zeigte die gleichen Resultate wie oben, sodafs sie für identisch erklärt werden konnte.

0,4498 g angewendete Subst.:

0,4616 g AgCl	77,24% Ag	gef.
0,2828 g $BaSO_4$	8,62% S	

Das Produkt enthält ungefähr ca. 1% zuviel Schwefel. Diesen Gehalt kann man leicht ermitteln, wenn man in folgender Weise verfährt. Man zersetzt die Substanz mit Wasser; dabei spaltet sich das Produkt in Schwefelsilber und Silbernitrat. Wägt man das Schwefelsilber nach Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen und wägt dann nochmal nach Behandeln mit Schwefelkohlenstoff, so ergibt sich eine Differenz von 0,9%.

Diese Beimengung konnte auch nicht beseitigt werden, wenn zur Fällung des Salzes statt Schwefelwasserstoff Thioessigsäure verwendet wurde.

Im Anschlufs an diese Untersuchung, die hauptsächlich den Zweck hatte, festzustellen, ob eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung vorliegt, wurde versucht, analoge Verbindungen mit Selen- und Tellurwasserstoff herzustellen. Jedoch waren die Versuche erfolglos, da Selen- und Tellurwasserstoff noch mehr wie Schwefelwasserstoff dissoziationsfähig sind.

Sowohl der Niederschlag mit Selenwasserstoff, als auch der mit Tellurwasserstoff erwies sich im wesentlichen als Selensilber- bzw. Tellursilber, zum grofsen Teil gemengt mit Selen bzw. Tellur.

Es sei an dieser Stelle die Methode zur Darstellung von Selen- und Tellurwasserstoff angegeben, die bei obigen Versuchen angewendet wurde.

Man läfst Wasser auf Aluminiumselenid einwirken. Letzteres wird auf folgende Weise dargestellt. Selen, welches in der bekannten Weise durch Oxydation des käuflichen Produktes mit Salpetersäure und darauffolgendes Ausfällen mit schwefliger Säure gereinigt ist, vermengt man sorgfältig in feinst gepulvertem Zustand mit einem Überschufs von Aluminiumstaub (etwa 30 g Aluminium mit 50 g

Selen), welch letzterer vorher durch Behandeln mit Äther entölt wurde. Das erhaltene Gemisch wird in einer kleinen Retorte aus Schottschem Verbrennungsröhrenglas mit einem Bunsenbrenner erhitzt, wobei sich das Metall mit dem Selen unter plötzlichem Erglühen und ungeheuerer Wärmeentwicklung verbindet. Nach dem Erkalten zerschlägt man die Retorte und zerkleinert die erhaltene Masse in der Reibschale zu etwa erbsengroſsen Stückchen. Beim Aufbewahren ist darauf zu achten, daſs die Substanz von feuchter Luft vollkommen abzuschlieſsen ist. — Die Bereitung von Selenwasserstoff aus dem so erhaltenen Material geschieht höchst einfach dadurch, daſs man zu der in einem Kölbchen mit Gasableitungsrohr befindlichen Masse aus einem Hahntrichter anfangs Wasser, gegen Ende der Reaktion stark verdünnte Salzsäure tropfenweise zulaufen läſst.

Anhang.

Versuche zur Darstellung von Wismutwasserstoff.

Versuche zur Darstellung von Wismutwasserstoff stammen von Meurer[25]) und von Schlofsberger und Fresenius.[26])

Ersterer Forscher beschreibt eine gasförmige Verbindung von Wismut und Wasserstoff, die sich bildet, wenn man aus Zink, Wasser und Salzsäure oder Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt und dann Wismuttrichlorid zufügt. Das entweichende Gas setzt auf Porzellan Flecken ab. Schlofsberger und Fresenius wiesen nach, dafs in obigem Versuch ein antimonhaltiges Präparat vorgelegen hat.

In neuerer Zeit beschäftigten sich L. Vanino und E. Zumbusch[27]) mit der Darstellung von Wismutwasserstoff. Sie liefsen molekularen und atomistischen Wasserstoff auf Wismutlegierung oder auf Wismutsalze einwirken. Zum Teil wurde der Wasserstoff reaktionsfähiger gemacht durch Wasserstoff adsorbierende Metalle, wie Platinschwamm, Nickelpulver, Palladium oder durch aktivierte Metalle, z. B. Aluminiumamalgam. Sie erreichten jedoch nicht das erwünschte Ziel, auch nicht, wenn sie unter Ausschlufs von Wasser in alkoholischer oder ätherischer Lösung arbeiteten.

In allerjüngster Zeit berichtet Vournasos (Ber. 44, 3266) über die Bildung eines Wismuthydrürs. Er stellt zunächst Wismutkalium aus geschmolzenem, unter Paraffin befindlichem Kalium durch Eintragen von metallischem Wismut dar. Dieses Kaliumwismutid behandelt er in reinem, trocknem Wasserstoffstrom bei 400°. Bei

25) Meurer, Arch. Pharm. II. R. Bd. 36, 33, 1843
26) Ann. chem. pharm. 60, 413, 1844
27) Arch. Pharm. 249 (1911) 883.

höherer Temperatur — 700° — tritt Umsetzung ein. Das Kalium verdampft und Wismut bleibt mit Wasserstoff verbunden zurück. Das Wismuthydrür bildet ein graues, amorphes Pulver, das in reinem Sauerstoffstrome zu Wasser und Wismutoxyd verbrennt.

Gefunden:	1,50—2,10 % H	97,65—97,84 % Bi
Berechnet auf BiH_3 :	1,42 %	98,67 %

Die Versuche sind noch nicht ganz abgeschlossen.

Somit scheint die Existenz eines festen Wismuthydrürs festgelegt zu sein. Da es im übrigen nicht ausgeschlossen ist, dafs neben dem festen, in Analogie mit Phosphor, auch noch ein gasförmiges Hydrür bestehen könnte, sollten bei den folgenden Versuchen auch immer die gasförmigen Reaktionsprodukte untersucht werden.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche lehnen sich an eine frühere Arbeit von Vournasos (Ber. 43, 2264) an. Zwecks Darstellung des Arsenwasserstoffs erhitzt er Natriumformiat mit Arsen, wobei der aus dem Salz freiwerdende Wasserstoff mit Arsendampf sich direkt zu Arsenwasserstoff verbindet. In analoger Weise kann man Natriumformiat mit metallischem Wismut in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsofen erhitzen, am besten in einem Einschmelzrohr mit offenem Ende. Dabei entwickelt sich reichlich Gas, das, durch ein knieförmiges Rohr geleitet, mit schwach leuchtender Flamme brennt. Eine kalte Porzellanschale erhält in der Flamme keinen Beschlag. Gasförmiger Wismutwasserstoff entsteht also auf diese Weise nicht. Die Untersuchung des Rückstandes im Schiffchen ergibt nur oxalsaures Wismut. In diesem Versuch geschah die Herstellung des metallischen Wismuts durch Fällen von Wismutsalz mit Formaldehyd und Natronlauge.

Um nun Wasserstoff auf Wismut in feinster Verteilung einwirken zu lassen, vermengte man käufliches, kolloidales Wismut mit Natriumformiat und erhitzte das Gemisch. Es lieferte abermals ein brennbares Gas, jedoch diesmal von widerlichem Geruch. Eine in die Flamme gehaltene Porzellanschale erhielt einen schwarzen Beschlag. Doch bestand dieser nur aus mitgerissenen Wismutteilchen, denn ein mit Watte gefülltes Chlorcalciumrohr konnte die Fleckenbildung verhindern. Der trockene Rückstand für sich erhitzt, lieferte noch weiterhin ein brennbares Gas. Die nähere Untersuchung aber ergab, dafs nicht etwa die Gasentwicklung vom Zerfall eines Wismuthydrürs herrührte, analog dem Kupferwasserstoff, sondern vielmehr von einer Verunreinigung des käuflichen kolloiden Wismuts.

Dieses wurde zwar zinn- und arsenfrei befunden, dagegen lieferte es beim Erhitzen ein teerartiges, widerlich riechendes Produkt, das unter Flammenerscheinung verbrannte. Offenbar ist das Handelsprodukt mit einer organischen Substanz, z. B. Lysalbinsäure, hergestellt worden.

Diese Beimengung liefs sich mit Alkohol und Äther auswaschen. Das gereinigte Produkt ergab trotzdem kein Resultat, selbst nicht unter Anwendung von Nickelasbest.

Schliefslich kam man auf den Gedanken, aus Wismutformiat durch Erhitzen Wismutwasserstoff darzustellen. Zu dem Zweck wurde zunächst dieses Salz aus Wismutmannitlösung und Natriumformiatlösung gefällt. Es entstand dabei ein weifser, pulveriger Niederschlag, der, wie die Analyse ergab, sich als basisches Wismutformiat erwies.

Zwecks Analyse wurde das Salz verglüht und das Wismut als Oxyd zur Wägung gebracht.

	Bi_2O_3 gew.	Bi % gef.
0,8162 g	0,6195 g	68,04 %
0,4542 g	0,3457 g	68,21 %
Berechnet auf das bas. Salz . $Bi_2O_9C_4H_4$		67,97 % Bi

Dieses basische Wismutformiat wurde im Porzellanschiffchen in einem trocknen Wasserstoffstrome erhitzt. Auch bei diesem Versuch konnte weder ein gasförmiges noch ein festes Wismuthydrür nachgewiesen werden. Als Rückstand bleibt ein metallisches Pulver, das mit Wasser erhitzt keine Gasentwicklung zeigte. Selbst bei Gegenwart eines Katalysators, wie Platinschwamm, konnte kein Resultat erzielt werden.

Am 15. Juli 1886 als Tochter des Kgl. Gymnasialprofessors Korbinian Sachs in München geboren, studierte ich seit Ablegung der Reifeprüfung am Kgl. Ludwigsgymnasium zu München im Juli 1906 an der Universität zu München. Zuerst widmete ich mich fünf Semester dem Studium der Medizin. Nach Ablegung der ärztlichen Vorprüfung studierte ich die übrigen Semester Chemie und Naturwissenschaften.